Zur Kenntnis

der

Verbindungen des Selens

mit

Arsen und Phosphor.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

August Clever

aus Werden a. d. Ruhr.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1896.

Zur Kenntnis
der
Verbindungen des Selens
mit
Arsen und Phosphor.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
(II. Sektion)
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von

August Clever
aus Werden a. d. Ruhr.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3
1896.

Dem Andenken meiner teuren Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0085

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Professors Dr. W. Muthmann. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer sowie auch Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für ihr jederzeit grofses Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Bekanntlich hat das Arsen in hohem Mafse die Eigenschaft, Sulfosalze, d. h. Salze der arsenigen oder der Arsensäure, zu bilden, in welchen der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Schwefel ersetzt ist. Diese Sulfosalze der arsenigen und der Arsensäure sind vielfach Gegenstand des Studiums gewesen und es haben namentlich Nilson[1]) und später Preis,[2]) sowie auch Geuther[3]), Fresenius[4]) und Rammelsberg[5]) die Einwirkung von Schwefelalkalien, Alkalien und Alkalikarbonaten auf die Schwefelverbindungen des Arsens eingehend untersucht. Das Resultat dieser Untersuchungen war eine Reihe teilweise recht kompliziert zusammengesetzter Verbindungen, die sich alle ableiten entweder von der arsenigen oder der Arsensäure, teilweise auch von einer Polyarsensäure und zwar derart, dafs einfach Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Die Sulfosalze der arsenigen und der Arsensäure sind bedeutend weniger beständig als die Sauerstoffverbindungen; sie sind im allgemeinen nicht so leicht

1) Journ. pr. Chem. [2] **12**, 21; [2] **14**, 2.
2) Liebig Ann. **257**, 178.
3) Liebig Ann. **240**, 221.
4) Zeitschr. anal. Chem. **1**, 192.
5) Poggend. Ann. **52**, 249; **90**, 40.

in krystallisiertem und analysenreinem Zustand zu erhalten, weil sie grofse Neigung zeigen, durch Einwirkung des Luftsauerstoffes unter Abscheidung von Schwefel in sauerstoffreichere und schwefelärmere Körper überzugehen. Auch gegen schwache Säuren sind sie sehr empfindlich und einige schwefelreichere Verbindungen zersetzt schon die Kohlensäure der Luft unter Schwefelwasserstoffentwicklung; doch haben diese Körper ein grofses wissenschaftliches Interesse, da sie einen Beweis liefern für die chemische Analogie des Sauerstoffes mit dem Schwefel. Aufserdem geben ihre Formeln und ihre Reaktionen wichtige Aufschlüsse darüber, wie der Schwefel im Gegensatz zum Sauerstoff sich in diesen Verbindungen verhält. Typen, die als Sauerstoffsalze sehr beständig, sind als Schwefelverbindungen sehr unbeständig und umgekehrt.

Das dritte Element in der sechsten Reihe des periodischen Systems ist das Selen, welches, wie einige Beispiele zeigen, ebenfalls noch die Fähigkeit besitzt, in manchen Verbindungen den Sauerstoff zu vertreten, doch scheint das Selen diese Fähigkeit in viel geringerem Mafse zu besitzen als der Schwefel, denn die wenigen Selenosalze und Selenosäuren, die bis jetzt beobachtet wurden, sind äufserst unbeständig. Als Beispiel möchte ich die von Cloez[1]) entdeckten Selenosulfate anführen, den Thiosulfaten entsprechende Salze von der Formel $\overset{\text{II}}{\text{Me}}\text{SSeO}_3$, welche man sich aus der Schwefelsäure durch Ersatz eines Sauerstoffatomes durch Selen entstanden denken kann; während die Thiosulfate in neutraler Lösung beständig sind und leicht krystallisiert erhalten werden können, sind die Selenosulfate äufserst unbeständig und zersetzen sich bei blofsem Stehen an der Luft unter Abscheidung von rotem Selen.

1) Bull. soc. chim. **1861**, 112.

Ein weiteres Selenosalz, das etwas beständiger zu sein scheint, ist das Natriumselenoorthoantimoniat ($Na_3SbSe_4 + 9H_2O$), welches von Hofacker[1]) erhalten wurde, dem Schlippe'schen Salz analog zusammengesetzt und mit demselben isomorph ist. Doch sind alle diese Körper sehr zersetzlich und dasselbe gilt von den übrigens sehr unvollständig untersuchten Selenostannaten.

Es schien nun von Interesse zu sein, zu untersuchen, wie weit die Fähigkeit des Selens, den Sauerstoff in den Sauerstoffsalzen zu ersetzen, geht und welche Eigenschaften die so entstehenden Selenosalze im allgemeinen besitzen. Ich habe daher auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Muthmann, die einschlägigen Arsen- und Phosphorverbindungen zum Gegenstand der vorliegenden Untersuchung genommen, weil die Sulfosalze der arsenigen und der Arsensäure sowie der Phosphorsäure gut untersucht sind und ich Vergleichspunkte zwischen Sauerstoff, Selen und Schwefel aufzufinden hoffte.

Das Resultat der vorliegenden Arbeit ist nun eine Reihe von interessanten, charakteristischen Verbindungen, welche zum gröfsten Teil in krystallisiertem, analysenreinem Zustande erhalten werden konnten.

Was bereits oben über die Zersetzlichkeit der meisten bekannten Sulfosalze gesagt wurde, gilt in noch viel höherem Grade von den in der vorliegenden Untersuchung beschriebenen Selenverbindungen. Nimmt schon Kaliumhydroxyd leicht Kohlensäure an der Luft auf, so gilt dies in höherem Mafse von den Sulfiden und Seleniden der Alkalien, welch letztere kaum mehr in krystallisiertem Zustande der Luft ausgesetzt werden können ohne momentan Zersetzung zu erleiden. Ja,

1) Dissertation (Göttingen); Lieb. Annal. (1858) **107**, 6.

die Zersetzlichkeit des Tellurkaliums — um auch das vierte Element der sechsten Reihe des periodischen Systems in den Kreis der vorliegenden Betrachtung einzureihen — ist so grofs und nach kurzer Zeit so vollständig, dafs diese Eigenschaft zur Gewinnung reinen Tellurs Verwendung findet.

Es war demnach wahrscheinlich und vorauszusehen, dafs die zu gewinnenden Verbindungen sich nicht durch Beständigkeit auszeichnen würden, was die Erfahrung auch bestätigte. Die meisten erhaltenen Produkte konnten nicht umkrystallisiert werden und erlitten an der Luft und durch die Feuchtigkeit weitgreifende Zersetzungen, so dafs ihre Isolierung und nicht minder ihre Analyse viel Schwierigkeiten boten.

Es zeigte sich ferner, dafs die Resultate bei den einzelnen Versuchen in hohem Grade von Druck und Temperatur abhängig waren, so dafs es oft einer ganzen Reihe von Versuchen bedurfte um analysenreine Krystallisationen zu erzielen.

Ein bestimmter Einfluſs der vorhandenen Anzahl von Selenatomen auf die Beständigkeit der Verbindungen konnte nicht nachgewiesen werden; so ist z. B. das recht kompliziert zusammengesetzte Natriumsalz, welches relativ wenig Selen enthält, an der Luft beständig, was aber auch von dem relativ sehr selenreichen Kaliummetaselenoarseniat ($KAsSe_3 + 2H_2O$) gilt. Einen deutlicheren Einfluſs scheint der Eintritt von Schwefel und Selen auf die Beständigkeit zu haben, da die beide Elemente enthaltenden Verbindungen sich am längsten unverändert hielten.

Selbst das Arbeiten in indifferenten Atmosphären, wie Wasserstoff und Stickstoff, vermochte den eintretenden Zersetzungen nicht erfolgreich Einhalt zu thun und die in Gläschen eingeschmolzenen Präparate zeigten bald deutlich die beginnende Zersetzung. Merkwürdiger-

weise halten sich einige Verbindungen in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre recht gut.

Berücksichtigt man die angeführten Schwierigkeiten und nebenbei die grofse Zersetzlichkeit, so wird man sich von den nicht immer ganz korrekt stimmenden Analysenresultaten ein richtiges Bild entwerfen können.

Wenn man die Reihe von Reaktionen überblickt, welche zur Gewinnung der in vorliegender Arbeit beschriebenen Verbindungen angestellt wurden und die Endresultate vergleicht, so ergibt sich eine deutliche Verschiedenheit von der Wirkung der Alkalien und Schwefelalkalien wie auch der Alkalikarbonate auf die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Trägt man nämlich Arsenpentasulfid in Kalilauge oder Natronlauge ein so entsteht bekanntlich Arseniat neben Sulfarseniat. Ähnlich verhalten sich die Karbonate der Alkalien und das Ammoniak. Arsenpentaselenid löst sich nun zwar auch in allen angeführten Verbindungen, und einige Reaktionen, wie z. B. das unveränderte Ausfallen des Selenides durch Säuren aus den alkalischen Lösungen, scheinen dafür zu sprechen, dafs die Reaktion eine analoge sei wie bei den Schwefelverbindungen. Wenn man indes die verschiedenen Produkte etwas näher ins Auge fafst, welche bei den einzelnen Reaktionen gebildet werden, so dürfte doch eine Verschiedenheit im Verlaufe derselben zu bemerken sein.

Arseniat und Sulfarseniat, welche bei der Einwirkung von Alkali auf Pentasulfid entstehen, bilden sich in einem ganz bestimmten Verhältnis nebeneinander; das Sulfarseniat enthält nur vier Schwefelatome. Nur dadurch, dafs die Bedingungen bei dem Ausfällen mit Säuren in gleicher Weise gegeben sind, läfst sich eine Arsenpentasulfidabscheidung ohne Schwefelwasserstoffentwicklung denken. Würde man die entstehenden Produkte isolieren und sie einzeln mit Säure behandeln, so wären

die Bedingungen und mit ihnen die Reaktionen andere. Denkt man sich nun den Vorgang beim Selen in derselben Weise verlaufend, also Selenarseniat neben Arseniat entstehend, so müfsten beim Versetzen mit Alkohol beide Körper ausfallen; dies tritt aber nicht ein, sondern es fällt ein vollkommen einheitlicher Körper aus von der Zusammensetzung $K_6A_2Se_5O_3 + 10H_2O$. Vergleichende Versuche, dahin zielend, aus dem Arsenpentasulfid durch analoge Reaktionen ähnliche Verbindungen zu erhalten, verliefen erfolglos; es trat stets weitgehende Zersetzung ein, obwohl die Bedingungen mannigfach geändert wurden.

Noch anders wie im eben angeführten Falle wirkt Natronlauge im konzentrierten Zustande; es entstehen weder Selenoarseniat neben Arseniat noch eine Verbindung analog dem Kaliumsalz, sondern die Einwirkung ergibt ein Selennatrium neben einem kompliziert zusammengesetzten Natriumsalz.

Der Unterschied im Verhalten des Pentaselenides zeigt sich auch deutlich bei der Einwirkung auf die Alkalikarbonate. Es wird zwar das Selenid in der Wärme gelöst, aber es scheinen keine Verbindungen zu entstehen, da beim Erkalten eine Abscheidung von reinem amorphen Pentaselenid erfolgt.

Vom Ammoniak endlich konnten keine definierbaren Produkte erhalten werden, da ihre Zersetzlichkeit zu grofs war. Auch gegen Alkalisulfide verhält sich Arsenpentaselenid in mancher Beziehung anders wie das entsprechende Sulfid, da auch hier nicht so einfache Verbindungen entstehen, sondern dem oben angeführten Kaliumoxyselenoarseniat entsprechende Körper. Ich bin nun bei Ausführung meiner Versuche derart verfahren, dafs ich nach und nach das Verhalten des durch Zusammenschmelzen erhaltenen und feingepulverten Arsenpentaselenides gegen Alkalien, dann gegen Alkalisulfide

und endlich gegen Alkaliselenide studierte. Bevor ich zur Darstellung des Arsenpentaselenides schritt, versuchte ich zunächst, aus Selenkalium und arseniger, bezw. Arsensäure, Selenoarseniate und Oxyselenoarseniate darzustellen, doch führten diese Arbeiten nicht zu dem gewünschten Resultate; es wurde nur ein bisher unbekanntes Kaliumpolyselenid gefunden, das am Schlusse der vorliegenden Arbeit seine Besprechung findet gleichzeitig mit einem neuen Hydrate des Natriummonoselenides. Es mögen nun die Resultate der Untersuchung folgen.

Analytische Methoden.

Ehe ich auf die Beschreibung der einzelnen Reaktionen und Verbindungen eingehe, möchte ich die Methode etwas ausführlich darlegen, nach der ich die Verbindungen analysiert habe. Die meisten enthielten Selen, Arsen und Alkali neben Wasser, einige auch Schwefel und Sauerstoff; die drei ersten Elemente wurden stets in einer Portion bestimmt und zwar wurde wie folgt verfahren: die abgewogene Substanz wurde in einem grofsen Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure vorsichtig oxydiert. Da die Einwirkung meist sehr heftig ist, so erfolgte die Zugabe der Salpetersäure tropfenweise und sehr allmählich. Nachdem sich keine weitere Einwirkung mehr zeigte, wurde der Tiegel auf einem Wasserbade erwärmt, bis die Oxydation vollendet war und zur Trockne eingedampft. Die Verbindungen, welche Schwefel enthielten, mufsten meist mehrere Male mit rauchender Salpetersäure abgedampft werden, ehe vollständige Oxydation eingetreten war. Die Anwendung verdünnter Salpetersäure als Oxydationsmittel ist ausgeschlossen, da in den meisten Fällen mit verdünnten Säuren aus den fraglichen Körpern Selen- oder Schwefelwasserstoff entbunden wird. Ich habe indes auch andere Oxydations-

mittel anzuwenden versucht, so eine Schmelze von kohlensaurem mit chlorsaurem oder salpetersaurem Alkali. Allein hier war die Einwirkung beim Erhitzen noch viel heftiger und Verluste weit eher zu befürchten. Endlich habe ich mich noch einer Lösung von Brom in Salzsäure bedient, allein bei Anwendung dieses Oxydationsmittels fällt das Selen mit schwefliger Säure sehr langsam aus, und da bei zu langem Erwärmen die Gefahr eines Verlustes an Arsen vorliegt, zog ich im allgemeinen die rauchende Salpetersäure vor.

Die auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampfte Salzmasse wurde mit Wasser in ein Becherglas gespült, einige Cubikcentimeter konzentrierte Salzsäure zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt; nachdem das stets bedeckte Becherglas mit seinem Inhalte ungefähr die Temperatur des Wasserbades angenommen hatte, wurde ein Ueberschufs an wässeriger schwefliger Säure zugegeben und noch so lange erwärmt, bis das Selen sich vollkommen schwarzgrau gefärbt hatte und die Flüssigkeit ein klares Aussehen bekam. Das abfiltrierte Selen wurde auf einem bei 105° C. getrockneten Filterchen gewogen. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sämtliche schweflige Säure entfernt war, dann abkühlen gelassen, das Arsen als Trisulfid ausgefällt und als solches ebenfalls auf einem bei 105° C. getrockneten Filter gewogen. Die Fällung erfolgte jedoch nicht immer gleichmäfsig schnell und bedurften namentlich die letzten Anteile des Arsens einer lange andauernden Behandlung mit Schwefelwasserstoff, um vollständig auszufallen. Dies rührte wohl davon her, dass die Arsensäure nicht vollkommen reduziert war, obwohl die schweflige Säure längere Zeit eingewirkt hatte. Daher mögen denn auch die stellenweise etwas zu hohen Arsenresultate ihre Erklärung finden. Ich habe deshalb später die Methode der Fällung von

Neher[1]) vorgezogen und dieselbe namentlich bei der Analyse der Natriumverbindungen angewendet.

Das Filtrat vom Schwefelarsen wurde eingedampft, in eine Platinschale gegeben und darin das Alkali als Sulfat bestimmt. Die schwefelhaltigen Substanzen wurden ebenfalls mit rauchender Salpetersäure, event. mehrmals oxydiert, dann zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Die Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat bestimmt und gewogen. Bei diesen Schwefelbestimmungen habe ich häufig die Beobachtung gemacht, dass das Baryumsulfat erst nach längerer Zeit ausfiel, und dass die Flüssigkeit oft 5—10 Minuten vollkommen klar blieb, ehe sich die geringste Abscheidung zeigte.

Die Wasserbestimmungen waren nicht so einfach auszuführen, da eine Verlustbestimmung nicht zum Ziele führte, wie vergleichende Versuche zeigten.

Es ist dies leicht erklärlich, da die meisten Verbindungen schon bei gelindem Erwärmen Selen- oder Schwefelwasserstoff abgeben. Ich mufste deshalb zu einer direkten Wasserbestimmung schreiten, welche ich in einem ca. 1 m langen Verbrennungsrohre ausführte. Letzteres war mit mehreren Kupferspiralen beschickt um etwa gebildeten Schwefel- resp. Selenwasserstoff zurückzuhalten, ausserdem enthielt es Gemische von Bleichromat und Kupferoxyd. Die Substanz wurde in Schiffchen eingeführt und die Bestimmung in einem Luftstrom zu Ende gebracht. In der vorliegenden Arbeit sind alle Wasserbestimmungen in dieser Weise ausgeführt worden. Auf weitere Einzelheiten, welche sich bei einigen Bestimmungen als notwendig ergaben, wird bei den betreffenden Verbindungen eingegangen werden.

---

1) Ztschr. f. anal. Chemie (1893), 32, 45.

Zu bemerken wäre noch, dafs bei den zu beschreibenden Versuchen Selenwasserstoffentwicklung sich nie ganz vermeiden läfst. Man konnte sich kaum vor diesem, die unangenehmsten katarrhalischen Erkrankungen verursachenden Gase genügend schützen, da selbst die minimalsten Quantitäten die von Berzelius ja schon eingehend geschilderten Vergiftungserscheinungen hervorrufen.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung der Sulfosalze verfährt man bekanntlich in der Weise, dafs man die Schwefelverbindungen der säurebildenden Elemente entweder in Alkalien oder Alkalisulfiden auflöst; unter Umständen kann man auch in der Weise zum Ziele gelangen, dafs man die betreffenden Säuren oder ihre Anhydride mit Schwefelalkalien behandelt.

Ich habe nun beide Wege zur Herstellung analoger Selenverbindungen eingeschlagen und meine ersten Versuche, welche ich in der Absicht anstellte zu einer Arsensäure zu gelangen, in der die Sauerstoffatome teilweise oder ganz durch Selen ersetzt sind, so zur Ausführung gebracht, dafs ich Selenkalium auf arsenige und Arsensäure einwirken liefs. Bei meinen Lösungen habe ich die gröfstmöglichste Konzentration eingehalten, dies gilt für alle folgenden Versuche.

Die eben erwähnte Einwirkung von Selenalkalien auf arsenige und Arsensäure ergab indessen kein Sulfosalz des Arsens, sondern ein Kaliumpolyselenid, das im Anhang ausführlicher behandelt ist.

Nachdem auf diesem Wege das gewünschte Resultat nicht zu erreichen war, versuchte ich das Verhalten

des Arsenpentasulfides gegen Alkalien und Alkalisulfide bei meinen Reaktionen zu verwerten. Wenn die Zersetzung des Arsenpentaselenides in gleicher oder ähnlicher Weise verlief, so mufsten sich die fraglichen Verbindungen so herstellen lassen. Als erste Notwendigkeit ergab sich für meinen Zweck die Darstellung des Arsenpentaselenides, sowie die der Alkaliselenide.

Was die Arsenselenide anbelangt, so ist es bis jetzt nicht gelungen eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung in krystallisiertem Zustande zu erhalten. Die bisher dargestellten Körper sind amorph, da dieselben bei den zu beschreibenden Versuchen eine grofse Rolle spielen, so ist es wichtig auf Herstellung und Eigenschaften derselben zunächst einzugehen.

Arsenpentaselenid
As_2Se_5.

Viele Selenide der Metalle sind bereits von Berzelius, dem Entdecker des Selens, beschrieben worden; hiernach beschäftigten sich Uelsmann,[1]) Little[2]) und v. Gerichten[3]) mit denselben. Uelsmann stellte ein Arsentriselenid dar, ein Pentaselenid ist von ihm nicht erhalten worden; auch finden sich in der Literatur keine Angaben über diesen dem Arsenpentasulfid entsprechenden Körper. v. Gerichten erwähnt in der angeführten Abhandlung Verbindungen folgender Zusammensetzung As_2Se_2, As_2Se_3, also dem Realgar und dem Auripigment entsprechende Körper, die er wie die folgenden, As_2SeS_2 und As_2S_2S durch Zusammenschmelzen der Elemente im gegebenen Verhältnis erhielt; diese Verbindungen lassen sich nach seinen Angaben unzersetzt destillieren.

1) Lieb. Annal. 116, 122.
2) Lieb. Annal. 112, 211.
3) Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 26.

Zur Darstellung des Arsenpentaselenides schmolz ich Selen und Arsen in dem durch die Formel As_2Se_5 gegebenen Verhältnis (15,0 As, 39,5 Se) zusammen. Zur Vermeidung von Verlusten ist es notwendig, beide Elemente vorher möglichst fein zu pulvern. Dann geht die Vereinigung schnell von statten, die Masse bläht sich auf und bildet eine vollkommen homogene graufglänzende Flüssigkeit. Verluste sind sehr gering und nicht ganz zu vermeiden. Am Deckel des Tiegels fanden sich kleine Arsenkrystalle, während etwas Selen sich mit rotbraunem Dampfe verflüchtigte. Das Schmelzprodukt ist sehr spröde und spiegelglänzend. Es löst sich leicht vom Tiegel ab und läfst sich sehr fein pulvern; in diesem Zustande gelangte es in allen folgenden Versuchen zur Anwendung. In seinen äufseren Eigenschaften entspricht das Pentaselenid vollkommen dem Triselenid Uelsmanns. Von Ansehen ist das gepulverte Pentaselenid etwas heller als bei 100° erhaltenes reduziertes Selen. An der Luft erleidet es beim Erhitzen eine Zersetzung; nachdem es zu einer graufglänzenden Flüssigkeit geschmolzen ist, verflüchtigt sich rotes Selen, unter dem sich ein grauschwarzes Sublimat bildet.

Selen und Arsen lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen und es könnte deshalb fraglich erscheinen, ob das auf diese Weise erhaltene Produkt als chemische Verbindung angesehen werden kann. Ich möchte mich dennoch für diese Ansicht entscheiden und zwar aus folgenden Gründen: Schon die Verwandtschaft des Selens mit dem Schwefel liefs vermuten, dafs eine Verbindung von der Formel As_2Se_5 existenzfähig sei; diese Ansicht findet eine weitere Stütze in der Thatsache, dafs es Hofacker[1]) gelungen ist, durch Zersetzung des Natriumselenoantimoniates mit Säuren das

1) loc. cit.

Antimonpentaselenid zu erhalten. Endlich spricht für das Bestehen des Arsenpentaselenides sein ganzes chemisches Verhalten, das in den meisten Punkten dem der Schwefelmetalle entspricht, so vor allem das unveränderte Ausfallen aus alkalischen oder Alkalisulfidlösungen. Diese Eigenschaft habe ich auch benutzt, um mir Material für eine quantitative Bestimmung zu verschaffen. Als Ausgangsmaterial diente mir das weiter unten beschriebene Kaliumoxyselenoarseniat, welches in gröfserer Menge in Wasser aufgelöst wurde; aus dieser Lösung fällte ich das Arsenpentaselenid mit verdünnter Schwefelsäure, wusch aus und trocknete bei gewöhnlicher Temperatur, später im Exsikkator. Es hält sich an der Luft unverändert. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1469 Substanz ergaben 0,1052 g Se = 71,61 %,
0,1469 „ „ 0,0680 g As_2S_3 = 28,22 %,

welche auf die Formel As_2Se_5 stimmen, denn:

gefunden:		berechnet:
As	28,22 %	27,52 %
Se	71,61	72,48
	99,83 %	100,00 %

Der Körper gibt ein zartes Pulver von rotbrauner Farbe und wird beim Reiben in der Reibschale metallisch glänzend; in Alkalilaugen, auch in Ammoniak, löst er sich mit grünlichgelber Farbe auf und fällt beim Ansäuern aus diesen Lösungen unverändert wieder aus, dem Verhalten der Sulfide völlig entsprechend. In verdünnten Säuren ist das Pentaselenid unlöslich, auch in konzentrierter Salzsäure; Salpetersäure, mäfsig verdünnt, greift es in der Wärme, rauchende Salpetersäure schon in der Kälte heftig an, indem es zu Arsensäure und seleniger Säure oxydiert wird. Es ist geruch- und

geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Sein Verhalten gegen Alkalikarbonate findet weiter unten Erwähnung.

Kaliumoxyselenoarseniat

$K_6As_2Se_5O_3 + 10H_2O$.

In den Handbüchern der Chemie findet man die Angabe, dafs sich Arsentriselenid beim Eintragen in Alkalilaugen zersetze. Diese Beobachtung rührt von Little [1]) her, doch gibt er nicht an, wie diese Reaktion verläuft; er macht nur die Angabe, dafs es ihm wegen der sehr grofsen Zersetzlichkeit nicht gelungen sei aus der alkalischen Lösung Salze zu erhalten.

Die Analogie des Selens mit dem Schwefel liefs erwarten, dafs auch die hier eintretende Zersetzungsreaktion eine ähnliche sei; meine Versuche zeigten folgendes: Wenn man geschmolzenes und feingepulvertes Arsenpentaselenid in konzentrierte Kalilauge einträgt, so tritt unter starker Wärmeentwickelung eine Zersetzung ein; es scheidet sich viel Selen ab, dabei färbt sich die Masse tief dunkelbraun. Auch bei schnellem Eintragen des Pentaselenides in Kalilauge bei Zimmertemperatur läfst sich die Zersetzung nicht vermeiden; die Reaktion verläuft aber ganz anders, wenn man unter Eiskühlung operiert. Die ersten Anteile lösen sich dann mit grüngelber Farbe, welche bei weiterem Zusatze immer dunkler wird und gegen Ende einen grünbraunen Ton annimmt. Diese Lösungen wurden vom ungelösten Rückstande, der aus Arsen und unzersetztem Pentaselenid bestand, abfiltriert und zur Krystallisation gebracht. Es ist indessen ungemein schwierig aus diesen Flüssigkeiten analysenreine Krystalle zu erhalten, da der

1) loc. cit.

entstehende Körper, obwohl gut krystallisierend, immer mit zugleich abgeschiedenem Selen verunreinigt war, von dem er nicht zu trennen ist. Auch spielen Druck und Temperaturverhältnisse bei diesen Versuchen eine grofse Rolle, wie schon in der Einleitung erwähnt, und man hat es oft nicht in der Hand die vollkommene Zersetzung zu vermeiden.

Als ich bei der mannigfachen Abänderung meiner Versuche einmal relativ wenig Pentaselenid in Kalilauge eintrug, erhielt ich beim Verdunsten schöne, centimeterlange, weifse Krystalle, welche indes kein Arsen enthielten und wohl nur ein Kaliumselenid vorstellten. Sobald man sie aus der Lösung herausnahm, überzogen sie sich mit einer braunen Selenschicht und gaben Selenwasserstoff ab. Mit Wasser gaben sie eine klare, sich bald zersetzende Lösung, während mit Säuren unter Selenwasserstoffentwicklung rotes, amorphes Selen ausfiel. In der Hitze zersetzten sie sich unter Abscheidung von Selen. Als ich am anderen Tage die Krystalle einer quantitativen Analyse unterwerfen wollte, fand ich sie vollkommen zersetzt und statt der hellen Flüssigkeit eine tiefdunkelbraune Lösung, in der viel Selen abgeschieden war. In den meisten Fällen trat schon nach einem Tage in der Lösung eine Zersetzung gleich der beschriebenen ein. An der Oberfläche bildete sich eine Haut von Selen, während die Lösung allmählich wasserhell wurde. Ich trennte nunmehr das Selen von der Flüssigkeit, um zu untersuchen was diese enthielt. Das Arsen war natürlich noch vorhanden und zwar als Arsensäure. Dann gab die helle Flüssigkeit mit Säuren einen roten Niederschlag von Selen, Selenwasserstoff wurde nicht entwickelt. Nach siebenwöchentlichem Stehen zeigten sich am Boden wasserhelle Kryställchen, die äufserst hygroskopisch waren. Zu einer vollständigen Analyse reichten sie leider nicht aus und konnte ich

sie in absichtlich dazu zersetzten Lösungen später nicht wiedergewinnen. Auf Thon liefsen sich die Kryställchen nur schwer von der anhaftenden Mutterlauge befreien, ich brachte sie in absoluten Alkohol und trocknete im Exsikkator. Im Reagenzrohre an freier Luft erhitzt, lieferten diese Kryställchen viel Wasser, dann wurden sie dunkler und zersetzten sich unter Selenabscheidung. Mit Silber- und Bleisalzen erhielt ich schwarze Niederschläge, vermutlich die Selenmetalle. Überhaupt verhielt sich dieser Körper in seinen Reaktionen völlig analog dem später zu beschreibenden komplizierten Natriumsalze, und glaube ich in dem ersteren Salze ein Analogon zu jenem annehmen zu dürfen.

Nachdem auf dem Wege der Krystallisation keine auch nur annähernd reine Verbindungen zu erhalten waren, fand ich im Alkohol ein Mittel die fraglichen Salze in genügender Reinheit abzuscheiden. Ich habe denselben bei allen folgenden Versuchen in Anwendung bringen können, um so mehr, als die Alkalien, Alkalisulfide und -selenide in demselben löslich sind und durch mehrmaliges Auswaschen leicht zu entfernen waren. Im Alkohol hatte ich einerseits ein wasserentziehendes Mittel und konnte andererseits die Krystallisation unter Luftabschlufs vor sich gehen lassen. Ich verfuhr nunmehr so:

In 10,0 g möglichst konzentrierte Kalilauge trug ich unter steter Kühlung ällmählich 5,0 g Pentaselenid ein, filtrierte durch angefeuchtete Watte in ca. 300 ccm absoluten Alkohol, der sich immer gelbrot bis dunkelbraun färbte. Nach gehörigem Umschwenken wurde die Masse im Keller zum Krystallisieren hingestellt. Auch hier sind Selenabscheidungen nicht ganz zu vermeiden, doch sind sie nur gering und von unwesentlichem Einflufs auf die Resultate der Analysen. Nur ein einziges Natriumsalz habe ich vollkommen selen-

frei erhalten. Am besten verfährt man auch hier so, dafs man, wenn nach einigen Stunden keine Krystallisation eingetreten ist, den Alkohol abgiefst und erneuert, um so eine schnelle Abscheidung herbeizuführen. Ich habe mehrmals versucht, gröfsere Krystalle zu erhalten, was auch gelang, aber zu einer Analyse waren sie der Selenabscheidung wegen nicht zu verwenden. Wenn ich wie angegeben verfuhr, erhielt ich eine schön orangerot gefärbte Krystallmasse, die aus zahllosen feinen verfilzten Nädelchen bestand. Dieselben wurden auf einem Thonteller möglichst getrocknet und nach kurzem Verweilen im Exsikkator sofort der Analyse unterworfen. Diese Nadeln sind ungemein empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Unter dem Mikroskop waren sie mit gelber Farbe durchscheinend, doppelbrechend und zeigten gerade Auslöschung. Sie färbten sich bald dunkler, zerflossen und bedeckten sich mit grauem Selen, nach einigen Tagen war alles der Zersetzung anheimgefallen. Um diese empfindlichen Körper für die Analyse aufbewahren zu können, habe ich die Wägeröhrchen stets mit Talg luftdicht verschliefsen müssen, der jedesmal beim Abwägen entfernt wurde, oder dieselben in Glasröhrchen eingeschmolzen. Wenn sie dann einen bestimmten Grad der Zersetzung erreicht haben, bleiben sie scheinbar unverändert. Hier folgen die Daten der Analyse:

0,3860 g Substanz ergaben 0,0702 g Wasser = 18,18 % H_2O
0,3208 g „ „ 0,1249 g Selen = 38,93 % Se
0,0802 g As_2S_3 = 15,24 % As
0,1715 g K_2SO_4 = 23,93 % K

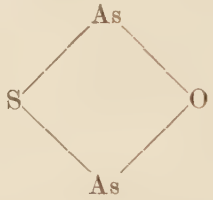
Diese Resultate führen zu der Formel

$$K_6As_2Se_5O_3 + 10H_2O$$

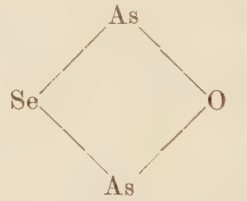
oder $3K_2O \,.\, As_2Se_5 + 10H_2O$ denn:

Berechnet:		Gefunden:	
K	23,23 %	23,93 %	
Se	39,22	38,93	
As	14,89	15,24	
H_2O	17,88	18,18	
O	4,78	3,72 %	(Differenz)
	100,00 %	100,00 %	

Ein Analogon für diese Verbindung darf wohl in dem Salz von Geuther[1]) ($Na_6As_2S_3O_5 + 24H_2O$) angenommen werden. Letzterer erteilt seiner Verbindung folgende Konstitutionsformel:



So liefse sich auch meine Verbindung durch eine ganz ähnliche Formel interpretieren, nämlich:



Man hätte sie dann als eine doppelte Pyrosäure aufzufassen, welche zwei Arsenatome einmal durch ein Se- bezw. ein S-atom, einmal durch ein Sauerstoffatom verkettet enthält. Geuther erhielt seinen Körper aus kohlensaurem Natrium und Arsendisulfid in farblosen Krystallen.

1) loc. cit.

Da die Selenverbindung leider so unbeständig ist, mufste ich von vornherein von der Bestimmung physikalischer Eigenschaften absehen. Die Nadeln lösen sich leicht in Wasser mit grüngelber Farbe, die Lösung zersetzt sich leicht an der Luft unter Abscheidung von rotem Selen, während arsenige Säure in der Flüssigkeit verbleibt. Mit Schwermetallsalzen entstehen dunkle amorphe Abscheidungen, welche wohl die Selenmetalle vorstellen. Mit Baryumsalzen entsteht ein rötlich-weifser Körper, der sich sehr schnell zersetzt. Interessanter gestaltet sich das Verhalten gegen Säuren, mit denen die Nadeln spontan einen braunen bis braunroten Körper liefern, der, wie eine Analyse zeigte, Arsenpentaselenid war. Eine Gasentwicklung findet nicht statt, und ist kein Selenwasserstoffgeruch bemerkbar. Betrachtet man obige Formel, vermag man den Gang dieser Zersetzung leicht einzusehen, und wenn man den Körper als einfache Molekularverbindung ansieht, würde diese durch Säuren wieder gelöst werden.

Kaliummetaselenoarseniat

$$KAsSe_3 + 2H_2O.$$

Auch die zur Herstellung dieser Verbindung ausgeführten Versuche zeigten recht deutlich, in welcher Weise geringfügige Änderungen in den Versuchsbedingungen die Resultate zu beeinflussen vermögen. Ich habe mannigfache Versuche anstellen müssen, ehe ich zu einer einigermafsen analysenreinen Verbindung gelangte.

Ich löste 6,0 g Kalihydrat in wenig Wasser und kochte mit 5,0 g grauem Selen einige Zeit, alsdann wurden 11,0 g Arsenpentaselenid allmählich zugegeben. Nach weiterem Erhitzen bis zur möglichst vollkommenen Lösung wurde noch heifs in ca. 250 ccm Alkohol filtriert.

Nach Ablauf einiger Stunden war alles erstarrt und am Boden des Gefäfses zeigten sich prachtvoll dunkelpurpurrote Krystallnadeln. An eine Isolierung dieses Körpers war leider wegen einer allzugrofsen Selenabscheidung nicht zu denken, obwohl ich dies auf verschiedene Weise zu erreichen suchte. Das Gemenge wurde in wenig Wasser gelöst, nochmals filtriert und mit Alkohol behandelt. Es erfolgten die gleichen Erscheinungen, wiederum die Selenabscheidung und nach kurzer Zeit vollkommene Zersetzung.

In einem anderen Versuche erstarrte die ganze Masse beim Eintragen des Pentaselenides zu einem Krystallmagma.

Die beste Ausbeute erhält man, wenn man wie oben angegeben verfährt, aber erst kalt in Alkohol einfiltriert. Nach einigen Stunden erstarrt alles, obwohl das Produkt kein einheitliches ist. Man bemerkt deutlich drei verschiedene Krystallisationen, eine weifse, vermutlich selenigsaures Kalium, eine orangerote, der im ersten Abschnitt beschriebene Körper. Diese, die Grundmasse bildenden Verbindungen sind von zahllosen braunen Punkten durchsetzt, welche ich anfangs für Selenabscheidung hielt, die sich aber als der gesuchte Körper herausstellten.

Bei der Isolierung dieser Verbindung aus dem entstehenden Gemisch kam mir eine Eigenschaft desselben zu statten, seine relative Schwerlöslichkeit den beiden anderen Verbindungen gegenüber. Ich verfuhr so, dafs ich nach dem Abgiefsen des Alkohols möglichst wenig Wasser zugab, umschwenkte und dann auf einen Thonteller ausgofs. So gelang es einen vollkommen analysenreinen Körper zu gewinnen, der sich auch unter dem Mikroskop als einheitlich erwies. Die Krystalle erschienen als drusig verwachsene Prismen von rotgelber bis rotbrauner Farbe, mit Doppelbrechung und

gerader Auslöschung. Aufserdem besitzen sie starken Glanz und fast metallischen Reflex.

Diese Verbindung ist relativ beständig; man kann sie längere Zeit an der Luft liegen lassen, ohne dafs sie wesentliche Veränderung erleidet. Ganz winzige, nur bei starker Vergrösserung sichtbare Selenstäubchen bedeckten auch diese Krystalle. Umkrystallisieren liefsen sie sich nicht, da die wässerige Lösung sehr zersetzlich ist. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2270 g Subst. ergaben	0,1383 g Se	= 60,92 % Se
	0,0743 g As_2S_3	= 19,96 % As
	0,0551 g K_2SO_4	= 10,87 % K
0,5086 g „ „	0,0473 g H_2O	= 9,30 % H_2O
II. 0,2321 g „ „	0,1374 g Se	= 59,19 % Se
	0,0760 g As_2S_3	= 19,97 % As
	0,0528 g K_2SO_4	= 10,19 % K.

Diese Werte führen zur Formel $KAsSe_3 + 2H_2O$, denn:

	gefunden:		berechnet:
H_2O	9,30 %		9,30 %
K	10,87	10,19 %	10,07
As	19,97	19,96	19,21
Se	59,19	60,92	61,24
	99,33 %	100,37 %	100,00 %

In kaltem Wasser löst sich dieser Körper schwer, leicht beim Erhitzen, man erhält eine vollkommen klare Lösung, welche, wenn sie verdünnt ist, nur kurze Zeit haltbar, dann unter Selenabscheidung zerfällt. Alkalische Lösungen halten sich etwas länger.

Merkwürdig ist auch, dass eine Schwefelwasserstoffatmosphäre diese Zersetzungen längere Zeit hinzuhalten imstande ist. Mit Säuren fällt aus der Wasserlösung As_2Se_5 unter Selenwasserstoffentwicklung, mit Blei- und Silbersalzen entstehen die Selenmetalle, mit Baryumsalzen eine rötliche, sich schnell zersetzende Fällung.

Es interessierte mich nun ferner die Frage, wie sich das Arsenpentaselenid gegen Alkalisulfide, hier speziell gegen Kaliumsulfid, verhalten würde und die hierüber angestellten Versuche führten zu folgendem Körper:

Kaliumsulfoselenoarseniat

$3K_2S \,.\, As_2Se_5 + 12H_2O.$

Ich bereitete mir zunächst eine Lösung von Kaliumsulfid, indem ich 15,0 g Ätzkali in 10 ccm Wasser löste, in die eine Hälfte dieser Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitete und dann den Rest zufügte. In 12,0 g dieses Kaliumsulfides trug ich 6—7,0 g Pentaselenid ein, die Einwirkung erfolgt unter Erwärmung, ich unterstützte dieselbe durch Erhitzen zum Sieden. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, die in viel Alkohol (ca. 300 ccm) filtriert, gemischt und dann der Ruhe überlassen wurde. Nimmt man absoluten Alkohol, so erstarrt die Masse nach wenigen Stunden zu einer orangeroten krystallinischen Verbindung; ein Haufwerk kleiner Nadeln, stellenweise auch einige grösser ausgebildete Krystalle. Im Aussehen ähnelt der Körper sehr dem Kaliumdichromat, auch seine Lösung zeigt dieselbe Färbung wenn sie verdünnt ist. Diese Substanz enthielt Se, S, As, K und H_2O. Der Schwefel wurde in einer besonderen Portion bestimmt nach der im analytischen Teil angegebenen Methode; gefällt und gewogen wurde er als Baryumsulfat.

Es folgen die Zahlen der Analyse:

0,2240	Substanz	ergaben	0,1409 g $BaSO_4$	= 8,66 % S
0,3740	„	„	0,0737 g H_2O	= 19,75 % H_2O
0,2870	„	„	0,1050 g Se	= 36,59 % Se
			0,0650 g As_2S_3	= 13,79 % As
			0,1361 g K_2SO_4	= 21,27 % K

Diese Daten führen zu einem Körper der Formel: $3K_2S . As_2Se_5 + 12H_2O$, denn:

gefunden:	berechnet:
Se 36,59%	36,20%
K 21,27	21,45
As 13,79	13,75
S 8,66	8,79
H_2O 19,75	19,79
100,06%	99,98%

Auch diese Verbindung ist sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit; sie schmilzt bei Handwärme zu einem rötlich-gelben Liquidum. In Wasser ist sie sehr leicht löslich und diese Lösung gibt mit Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung einen braunen bis braunroten Niederschlag von Pentaselenid mit Schwefel; Selenwasserstoff schien nicht zu entweichen. Die wässerige Lösung ist ziemlich beständig.

Den Niederschlag behandelte ich mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff, hierauf zeigte er keinen Schwefelgehalt mehr; man hat demnach eine sehr lockere Verbindung, welche durch Säuren einfach wieder in ihre Komponenten getrennt wird. Später erhielt ich den Körper auch in kleinen Krystallen, etwas dunkler an Farbe, als retanguläre Täfelchen, in ihrem Verhalten ganz mit dem eben beschriebenen Körper übereinstimmend. Erhalten wurden dieselben durch Verdunstenlassen der eingangs erwähnten Lösung im Vakuum über Schwefelsäure.

Zu erwähnen bliebe noch das Verhalten dieser Verbindung gegen Metallsalze; auch diese zerlegen die lockere Verbindung unter Bildung von Schwefelmetallen, die mit Pentaselenid gemischt ausfallen.

Eigentümlich ist das Verhalten des Arsenpentaselenides gegen Alkalikarbonate; die Sulfide geben mit den

Karbonaten, wie bekannt, ähnliche Reaktionen wie die Alkalien. Ich bereitete mir eine möglichst konzentrierte Lösung von kohlensaurem Natrium und trug Pentaselenid ein; da eine Einwirkung in der Kälte nicht bemerkbar war, wurde einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die entstehende dunkelbraune Lösung trennte ich durch Filtration vom Ungelösten. Beim Abkühlen fielen grosse Mengen eines grauschwarzen Pulvers aus, das unter dem Mikroskop weder eine krystallinische Struktur erkennen liefs, noch überhaupt durchsichtig war; bei erneutem Erhitzen löste sich alles vollkommen klar, um beim Erkalten in gleicher Weise wie vorhin auszufallen. Im Niederschlag waren nach dem Aussüfsen nur Arsen und Selen nachzuweisen. Das Arsenpentaselenid scheint sich demnach aus Alkalikarbonatlösungen als solches wieder abzuscheiden. Ich liefs bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtrierte vom Ausgefallenen ab und versuchte eine Krystallisation zu erhalten, da mit Alkohol wegen der Unlöslichkeit des Karbonats hier nicht zu operieren war. Es schieden sich jedoch nur neue Mengen des braunen Körpers ab, und die Lösung wurde schliesslich fast wasserhell. Aus dieser entwickelten verdünnte Säuren nur Kohlendioxyd, keinen Selenwasserstoff, auch erfolgte keine Selenabscheidung, ein Beweis, dafs kein Pentaselenid aufgenommen war.

Ich gehe nunmehr zur zweiten Reihe meiner Versuche über, in denen ich eine Darstellung der entsprechenden Natriumsalze beabsichtigte. Die Anordnung der Versuche ist im allgemeinen dieselbe wie im vorhergehenden, aber der Verlauf der Reaktionen gestaltete sich merkwürdigerweise ganz anders als zu erwarten gewesen wäre. Das bei diesen Versuchen in farblosen Krystallen erhaltene noch unbekannte Hydrat des Natriummonoselenides ist weiter unten besprochen.

Natriumoxyselenoarseniat

$$3Na_2Se \,.\, 3Na_2O \,.\, 2As_2O_5 + 50H_2O.$$

Ich bediente mich zu meinen Versuchen wieder einer konzentrierten Natronlauge, die aus gleichen Teilen Ätznatron und Wasser unter Zusatz von wenig Calciumhydroxyd hergestellt und bei jedesmaligem Gebrauch noch mit etwa dem dritten Teil Wasser verdünnt wurde.

Verfährt man wie bei Kaliumhydroxyd angegeben und trägt Arsenpentaselenid in die Natronlauge ein, so bemerkt man im Anfange dasselbe Farbenspiel, aber die Lösung wird nicht dunkelbraun, sondern bleibt grünlich gefärbt; zugleich tritt starke Erhitzung ein, bei der fast alle Substanz in Lösung geht; ich nahm auf ca. 10 ccm Natronlauge 6—7,0 g Pentaselenid. Schliefslich wurde noch einige Zeit erwärmt, um alles in Lösung zu bringen, und abgekühlt. Die hier beobachtete Reaktion verläuft folgendermafsen: Wenn man die ersten Anteile des Pentaselenides allmählich in die Lauge einträgt unter Vermeidung einer gröfseren Temperaturerhöhung, so scheiden sich sehr bald dichte weisse Nadeln in reichlicher Menge ab, welche fast die ganze Flüssigkeit zum Gestehen bringen; läfst man ruhig absitzen, so wird die überstehende Flüssigkeit fast wasserhell. Beim Erhitzen geht alles in Lösung und beim Erkalten scheiden sich die Nadeln wieder ab.

Diese Nadeln erwiesen sich als das schon mehrfach erwähnte Natriummonoselenid, dessen Analyse im Anhang gegeben ist. Eine Isolierung dieser Verbindung ist mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, da sie nur in Alkali haltbar ist; sowie man dieses entfernt, tritt eine rapid verlaufende Zersetzung ein. Zur Trennung der Lösung von dem Selenid filtrierte ich die Nadeln ab und fing das Filtrat in Weingeist auf; letzteres war nur schwach grünlich gefärbt, fast farblos, und erstarrte

im Alkohol sehr bald, schon nach wenig Minuten zu ziemlich grofsen radial geordneten Krystallen. Dieser Körper wies die relativ gröfste Beständigkeit auf unter den Verbindungen, die ich bei meinen Versuchen erhielt. Nachdem eine Vermehrung der Krystalle nicht mehr eintrat, wurde der Alkohol entfernt und der Körper auf Fliefspapier und Thontellerstückchen getrocknet. An der Luft halten sich die Krystalle ziemlich lange ohne sichtbare Zersetzung, über Schwefelsäure aufbewahrt verwittern sie leicht. Bei längerem Verweilen an freier Luft nehmen auch diese Krystalle eine rötliche Farbe an, herrührend von einer übrigens langsam verlaufenden Zersetzung. Die so gewonnene Verbindung war fast schneeweifs und bot auch unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Anblick von langgestreckten Prismen, mit Doppelbrechung und gerader Auslöschung. Verunreinigungen mit Natriumselenid konnten nicht zugegen sein, da letzteres wohl eine schnellere Zersetzung herbeigeführt haben würde. Demnach scheint das Natriumselenid in der Natronlauge vollkommen unlöslich zu sein.

Ich konnte die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure auch umkrystallisieren und erhielt so ziemlich grofse, wohl ausgebildete Formen. Die Krystalle enthielten Se, As, Na, O und H_2O; es folgen die Werte, die bei den Analysen erhalten wurden:

0,3208 g Substanz ergaben			0,0400 g Se	= 12,47 % Se
			0,1009 g As_2S_5	= 15,21 % As
			0,1423 g Na_2SO_4	= 14,36 % Na
0,4054 g	„	„	0,1902 g H_2O	= 46,91 % H_2O
0,2680 g	„	„	0,0350 g Se	= 13,06 % Se
			0,0873 g As_2S_5	= 15,75 % As
			0,1192 g Na_2SO_4	= 14,34 % Na

Diese Daten führen zu folgender Formel:

$3Na_2Se . 3Na_2O . 2As_2O_5 + 50H_2O$, denn:

gefunden:		berechnet:
Na 14,34%	14,36%	14,34%
As 15,25	15,75	15,57
Se 13,06	12,47	12,47
H_2O —	46,91	46,77
O a. d. Diff.	10,51	10,81
	100,00%	99,96%

Zu diesem merkwürdigen Körper ist ein Analogon bekannt, das von Preis[1]) erhalten wurde; es ist gleichfalls ein Natriumsalz, enthält statt Selen Schwefel und nur 48 Moleküle Krystallwasser.

In Wasser löst sich die Verbindung leicht zu einer klaren Flüssigkeit, die man längere Zeit kochen kann, ohne dafs irgend eine sichtbare Veränderung eintritt. Säuren fällen aus der Wasserlösung rotes amorphes Selen, das beim Kochen zusammengeht; ein Arsenselenid entsteht nicht. Blei und Silbersalze lassen die Selenmetalle entstehen. Baryumchlorid liefert einen weifsen amorphen Niederschlag, der beim Verdünnen mit Wasser namentlich in der Wärme leicht löslich ist. Versuche zur Isolirung dieser Verbindung verliefen erfolglos.

Wenn man nach der Entfernung des Selens durch Ansäuern und Aufkochen in der filtrierten Lösung auf Arsen prüft, so findet man, dafs selbiges als arsenige Säure zugegen ist, was leicht mit den üblichen Reaktionen erkannt werden kann. Wenn man, gestützt auf diese Beobachtung, in obige Formel As_2O_3 einsetzt, so erhält man Zahlen, die sich mit den Ergebnissen der Analysen nicht in Einklang bringen lassen. Man kann daher vielleicht annehmen, dafs der aus Selennatrium und Säure entstehende Selenwasserstoff durch die Arsensäure eine Oxydation erleidet zu Selen und Wasser, während sie selbst dabei in arsenige Säure übergeht.

1) loc. cit.

Diese Verbindung gibt mit Magnesiamischung einen fast weifsen, amorphen Niederschlag, der vielleicht ein entsprechendes Salz dieser zusammengesetzten Säure vorstellt, da im Filtrat weder Arsen noch Selen nachzuweisen waren. Der Körper fiel leider amorph aus und habe ich denselben daher nicht weiter untersucht.

Natriumselenoarsenit

$Na_3AsSe_3 + 9H_2O$.

Da ich aus Selenkalium und Arsenpentaselenid ein Salz der Selenoarsensäure, nämlich $KAsSe_3 + 2H_2O$, erhalten hatte, hoffte ich bei gleichem Verfahren aus Selennatrium und Pentaselenid ein dem Schlippeschen Salze analoges Produkt zu erhalten, was mir indessen nicht gelungen ist. — Das Natriumselenoarseniat $Na_3AsSe_4 + 9H_2O$ ist inzwischen von Szarvasi[1]) erhalten und beschrieben worden. — Doch habe ich ein anderes Salz isolieren können, und bietet diese Verbindung ein eigenartiges Interesse wegen vieler Eigenschaften, die es dem Natriumsulfoantimoniat ähnlich erscheinen lassen.

Zur Gewinnung dieser Verbindung brachte ich 3,0 g Selen, 3,0 g Ätznatron und 5 ccm Wasser in einem kleinen Kölbchen zum Sieden und setzte nach der Lösung 10,0 g Pentaselenid zu, die Lösung mit weiteren 5 ccm Wasser verdünnend. Es wurde selbst nach längerem Kochen bei weitem nicht alle Substanz aufgenommen. Ich liefs abkühlen, filtrierte in Alkohol und erhielt fast sofort krystallinische Abscheidungen; dieselben bestanden aus zwei deutlich verschiedenen Substanzen, einem weifsen und einem orangeroten. Es gelang mir nicht, trotz vieler aufgewendeter Mühe, dieselben zu trennen, da mir nicht wie beim entsprechenden Kaliumsalz die Schwerlöslichkeit eines dieser Körper zu statten kam;

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895 **3.** 2654.

sie lösen sich beide fast gleich schnell. Auch durch fraktionierte Fällung gewann ich nichts. Es wurde daher ein Teil der ursprünglichen Lösung über Schwefelsäure, ein anderer im Vakuum zum Verdunsten gebracht. Aus dem ersteren schieden sich lange weifse Nadeln ab, teilweise mit grauem Selen inkrustriert. Diese sind die im Vorhergehenden beschriebenen wasserreichen Nadeln, sie hatten sich reichlich gebildet. Nach dem Entfernen derselben dunstete ich nochmals ein, erhielt aber denselben Körper und nach nochmaliger gleicher Behandlung eine völlig zersetzte Lösung. Glücklicher war ich mit dem anderen Teil, der schon nach 24 Stunden vollkommen fest geworden war. Derselbe enthielt in buntestem Gemisch weifse Nadeln und orange- bis rubinrote Krystalle in Form regulärer Tetraëder. Dieselben waren optisch isotrop, also regulär-tetraëdrisch-hemiëdrisch. Ich zerkleinerte die ganze Masse und konnte durch mühsames Auslesen der stets schwach nach Selenwasserstoff riechenden Substanzen eine kleine Menge dieser teilweise sehr deutlichen Tetraëder gewinnen, welche zu einer Analyse und zu einigen Reaktionen ausreichten. Leider ist auch diese Verbindung sehr empfindlich gegen Luft, die Krystalle bedecken sich mit Selen, bleiben aber im inneren längere Zeit unzersetzt. Das Pulver dieser Krystalle zeigt eine rein orangerote Farbe.

Da bei diesem Körper die Oxydation mit rauchender Salpetersäure äufsert heftig verläuft, wurde dieselbe, um Verluste zu vermeiden, in einem Einschmelzrohr vorgenommen und durch Erhitzen zu Ende geführt.

In Bezug auf die Arsenbestimmungen will ich noch beifügen, dafs ich bei den Natriumsalzen der vorliegenden Arbeit, in Anbetracht der Unsicherheit bei der Reduktion der Arsensäure mit schwefliger Säure, die Arsenbestimmungen nach der Methode von

Neher[1]) vorgenommen habe. Nachdem das Arsen erst auf dem angeführten Wege ausgefällt war, wurde dasselbe nach dem Auswaschen noch feucht in einem grofsen Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure oxydiert, mehrmals mit derselben zur Trockne abgedampft und dann mit Wasser aufgenommen. Die in ein Becherglas gebrachte Lösung wurde mit dem zweifachen Volumen rauchender Salzsäure versetzt und nun in der Kälte Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Bei Vermeidung jeglicher Erwärmung fällt das Arsen schon in kurzer Zeit vollständig als Pentasulfid, gemischt mit ganz wenig Schwefel, aus. Dasselbe wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgesüfst und mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Alkohol ausgewaschen, dann eine Stunde bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Durch das längere Zeit in Anspruch nehmende Auslesen der kleinen Krystalle war leider eine Zersetzung nicht vollkommen zu vermeiden gewesen, wodurch der hohe Selengehalt seine Erklärung finden dürfte; auch reichte das vorhandene Material leider nur zu einer einzigen Analyse. Es folgen die Daten:

0,4832 g Substanz lieferten 0,2130 g Se = 44,08 % Se
0,1303 g As_2S_5 = 13,07 % As
0,1826 g Na_2SO_4 = 12,21 % Na

0,3800 g Substanz lieferten 0,1145 g H_2O = 30,13 % H_2O

Diese Resultate ergeben folgende Formel: $Na_3AsSe_3 + 9H_2O$, denn:

gefunden:		berechnet:
Na	12,21 %	12,70 %
As	13,07	13,81
H_2O	30,13	29,83
Se	44,08	43,66
	99,49 %	100,00 %

1) loc. cit.

Die schönen rubinroten Krystalle sind ziemlich leicht mit brauner Farbe in Wasser löslich, die klare Lösung gibt mit verdünnten Säuren einen braunroten Niederschlag unter Entwicklung von Selenwasserstoff. Wenn man diesem merkwürdigen Körper, der sowohl in der Krystallform als im Wassergehalt eine so eigentümliche Ähnlichkeit mit dem Schlippe'schen Salze hat, das doch ein Antimoniat darstellt, die angeführte Formel gibt, so müfste er der Analogie mit anderen bekannten Schwefelverbindungen nach einen Körper mit Säuren ausscheiden, der in seiner Zusammensetzung dem Triselenide des Arsens entspräche, während Selenwasserstoff entweicht. Auch ist es notwendig, dafs bei dem Bildungsvorgange dieses Körpers eine Selenabscheidung eintrete, die sich in der überschüssigen Natronlauge teilweise wieder lösen kann; dieser Umstand entzieht sich jedoch leicht der Beobachtung, da stets viel unangegriffene Substanz in der Flüssigkeit suspendiert war. Um die eben berührte Frage zu entscheiden, sammelte ich eine kleine Menge des durch Säuren bewirkten Niederschlages, süfste aus und trocknete bei 100° C. Die Analyse lieferte folgendes Ergebnis:

0,1877 g Substanz ergaben 0,1407 g Se = 74,96 % Se
0,0965 g As_2S_5 = 24,88 % As
99,84 %

während die Theorie sowohl für Arsentriselenid wie Pentaselenid andere Zahlen verlangt. Es mag dies darauf zurückzuführen sein, dafs ein gröfserer Teil des sich bei der Darstellung entwickelnden Selenwasserstoffs der Zersetzung nicht entgangen ist und so sich Selen dem Präparate beimengte. Eine Entscheidung war daher auf diesem Wege leider nicht zu erbringen.

Es erübrigt noch die Versuche zu beschreiben, die ich anstellte, um das Verhalten des Arsenpentaselenides gegen Natriumsulfid kennen zu lernen. Ich erhielt

einen dem beschriebenen Kaliumsalze analog zusammengesetzten Körper, nämlich das

Natriumsulfoselenoarseniat

$3Na_2S \,.\, As_2Se_5 + 18H_2O$.

Ich bereitete mir in der beim Kaliumsalze angegebenen Weise eine Natriumsulfidlösung aus 10,0 g Atznatron und 15 ccm Wasser. Je 12,5 g dieser Flüssigkeit wurden allmählich mit 6,0 g Pentaselenid versetzt, die sich unter starker Erwärmung mit grünbrauner Farbe lösten. Beim Eintragen gröfserer Mengen steigert sich die Erhitzung bis zum Sieden. Nach der Lösung wurde abgekühlt und in Weingeist filtriert. Nimmt man wenig Alkohol, so erhält man eine gelblichweifse Masse, die sich allmählich vom Rande aus braun färbt. Bei viel Alkohol erhält man goldgelbe, sehr schön schillernde Krystallflitter, die sich schnell braun färben. Die Ausbeute ist sehr reichlich. Die bei weiteren Darstellungen erhaltenen gelben Krystalle dienten zur Analyse.

Man kann diesen schönen Körper auch in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, wenn man die ursprüngliche Lösung im Vakuum verdunsten läfst; eine geringe Selenabscheidung erfolgt auch hier, im übrigen zeigt sich auch hier wieder die konservierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs darin, dafs eine wässerige Lösung dieser Verbindung sich recht gut hält.

Durch die Krystallisation erhält man schön ausgebildete, lange Nadeln, die erst nach einiger Zeit beginnende Zersetzung erkennen lassen. Sie besitzen eine sehr schöne Oberflächenfarbe, indem sie bei auffallendem Lichte schillernd goldgelb, bei durchfallendem aber grünlich erscheinen. Die doppelbrechenden Nadeln löschen gerade aus. Die dunkelbraune Wasserlösung gibt beim Ansäuern unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung einen braunen Niederschlag, an Farbe

etwas heller, als das bereits früher beschriebene Arsenpentaselenid.

Die Verbindung enthielt Se, Na, S, As und H_2O; die Analysen lieferten folgende Werte:

0,2043 g	Substanz	ergaben	0,0616 g Se	= 30,15 % Se
			0,0704 g As_2S_5	= 16,67 % As
			0,0870 g Na_2SO_4	= 13,79 % Na
0,2902 g	„	„	0,0893 g Se	= 30,77 % Se
			0,0852 g As_2S_5	= 14,20 % As
			0,1160 g Na_2SO_4	= 12,94 % Na
0,2089 g	„	„	0,0690 g H_2O	= 33,03 % H_2O
0,3860 g	„	„	0,1163 g H_2O	= 30,12 % H_2O
0,1138 g	„	„	0,0905 g $BaSO_4$	= 10,92 % S
0,2774 g	„	„	0,0950 g Se	= 34,24 % Se
			0,0777 g As_2S_5	= 13,55 % As
			0,1113 g Na_2SO_4	= 12,95 % Na
0,2312 g	„	„	0,0716 g H_2O	= 30,96 % H_2O
0,1783 g	„	„	0,0550 g H_2O	= 30,84 % H_2O
0,1776 g	„	„	0,1269 g $BaSO_4$	= 9,56 % S
0,2548 g	„	„	0,1652 g $BaSO_4$	= 8,89 % S
0,2507 g	„	„	0,1523 g $BaSO_4$	= 8,34 % S

Die Mittelwerte dieser Analysen stimmen auf eine Verbindung der Formel $3Na_2S.As_2Se_5 + 18H_2O$, denn:

	gefunden:		berechnet:
	I	II	
Se	34,24 %	30,77 %	34,76 %
Na	12,95	12,94	12,12
As	13,55	14,20	13,17
H_2O	30,96	30,84	31,60
S	8,34	10,92	8,44
	100,04 %	99,67 %	100,09 %

Die Darstellung eines Körpers aus Schwefelnatrium und Arsenpentaselenid gelingt sehr leicht, doch scheinen unter Umständen Gemische von mehreren Verbindungen

zu entstehen, da die gewonnenen Produkte so ungleiche Resultate bei den Analysen geben, obwohl stets dieselben Arbeitsbedingungen eingehalten worden sind. Diese Verbindung, zu der eine analoge mit demselben Krystallwassergehalt bei den Schwefelverbindungen bekannt ist, bildet nun selber ein Analogon zu der bereits beschriebenen Kaliumverbindung.

Die Krystalle sind haltbarer als das mit Alkohol gefällte Krystallpulver, das sich sehr bald dunkler färbt. Das Verhalten dieser Verbindung gegen Säuren und Schwermetallsalze ähnelt dem der Kaliumverbindung; im ersten Falle entweicht Schwefelwasserstoff, während ein brauner schwefelhaltiger Körper ausfällt; im letzten entstehen Schwefelmetalle neben Pentasulfid. Ich habe mehrfach versucht aus dem schwefelhaltigen Niederschlage nach dem Auswaschen und Behandeln mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff eine bestimmte Verbindung aus As, Se und S zu isolieren, doch ist es mir nicht gelungen, da die Analysen keinen Anhaltspunkt gaben.

Nachdem ich so das Verhalten des Arsenpentaselenides gegen Alkalien, Alkalisulfide, -selenide und -karbonate untersucht hatte, lag mir noch daran, event. auch zu Ammoniumverbindungen dieser Reihe zu gelangen. Es sind indes alle hierzu angestellten Versuche resultatlos verlaufen, da die Zersetzlichkeit der entstehenden Verbindungen eine enorm grofse ist. Fein gepulvertes Pentaselenid wird von Ammoniak nur schwer angegriffen, leichter gefälltes; man erhält nach längerem Erwärmen eine orangerote Flüssigkeit, die mit Alkohol keine Abscheidung gibt, im Vakuum verdunstet sich vollständig zersetzt.

Etwas anders verhält sich gelbes Schwefelammon, dieses nimmt eine ziemliche Menge Pentaselenid auf zu einer dunkelgefärbten Lösung; ich filtrierte in Weingeist und erhielt eine schwefelgelbe Abscheidung, viel-

leicht die dem Kaliumsalze analoge Ammoniumverbindung. Die aufserordentlich grofse Zersetzlichkeit verhindert indes eine Isolierung, man kann den Körper nicht unzersetzt trocken gewinnen, da er sich auf dem Thonteller momentan umwandelt.

Ebenso verhält sich eine Lösung von Selenammon gegen Pentaselenid, und mufste ich daher auf die Darstellung der entsprechenden Ammoniumsalze verzichten.

Im Anschluſs an die Arsenverbindungen habe ich, wie bereits in der Einleitung erwähnt, die entsprechenden Phosphorverbindungen darzustellen versucht und bilden die Resultate dieser Untersuchung den zweiten Teil der vorliegenden Arbeit.

Wie bei den Arsenverbindungen, so ist auch beim Phosphor das Gebiet der Schwefelverbindungen und ihr Verhalten gegen Alkalien, Alkalisulfide und -karbonate oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen; namentlich sind hier zu nennen Wurtz[1]), Kubierschky[2]), Glatzel[3]) und Carius[4]). Wurtz erhielt die erste Sulfosäure des Phosphors und zwar die Monosulfophosphorsäure bezw. deren Natriumsalz aus $PSCl_3$ und Natronlauge. Weitere Sulfophosphate wurden von Kubierschky dargestellt, doch gelang es ihm nicht eine Tetrasulfophosphorsäure zu gewinnen. Von Glatzel wird eine Reihe normaler Tetrasulfophosphate beschrieben, doch sind die Alkalisalze dieser vierfach geschwefelten Phosphorsäure noch nicht in reinem krystallisiertem Zustande gewonnen worden. Die meisten dieser Verbindungen, namentlich die der Schwermetalle, wurden

1) Annal. chim. phys. [3], **20,** 472.
2) Journ. prakt. Chem. **139,** 94.
3) Ztschr. f. anorgan. Chem. 4, **186.** Chem. Ztg. 1893 (2) 349.
4) Annal. chem. pharm. **112**; 190, **119**; 289, 303.

durch Zusammenschmelzen ihrer Sulfide mit Phosphorsulfid erhalten. Die Ester der Tetrasulfophosphorsäure sind von Carius entdeckt und beschrieben worden.

Die Darstellung komplizierter Thiophosphite gelang Lemoine[1]) und in jüngster Zeit hat Friedel[2]) einige Thiohypophosphite untersucht und beschrieben.

Über die den Sulfiden des Phosphors entsprechenden Selenverbindungen, wie über einige Selenophosphate liegen ebenfalls Arbeiten vor und zwar von Hahn[3]), Bogen[4]) und Rathke[5]). Die Phosphorselenverbindungen erhielten Hahn und Bogen; dargestellt und beschrieben sind ein Halbselenphosphor P_4Se, einfach Selenphosphor P_2Se, dreifach und fünffach Selenophosphor P_2Se_3, P_2Se_5.

Hahn hat auch über das Verhalten der von ihm gewonnenen Selenide gegen Alkalien und -karbonate einige Angaben gemacht, doch ist es ihm nicht gelungen aus diesem Lösungen definierte Körper zu erhalten. Dennoch versuchte er die Alkaliselenophosphate zu gewinnen, indem er die Selenide der Alkalimetalle mit denen des Phosphors im Wasserstoffstrome zusammenschmolz. Die so dargestellten Verbindungen sind neben denen der Schwermetalle, welche auf gleiche Weise erhalten wurden, l. c. beschrieben. Analytische Belege sind für die Salze der Alkalien nicht beigebracht. Hahn gewann ferner Verbindungen, indem er alkoholische Lösungen seiner Alkalisalze mit Schwermetallsalzen zusammenbrachte, als amorphe Niederschläge.

Sonst sind auf nassem Wege keine wohlcharakterisierten Verbindungen erhalten worden. Gleiche Mifs-

1) Compt. rend. **93**; 489, **98**; 45.
2) Compt. rend. **119**; 260. Berl. Ber. **27**; R. 623.
3) J. prakt. Chem. **93**; 430. Chem. Centrabl. **1865**; 376.
4) Annal. chem. pharm. **124**; 57.
5) „ „ „ **152**; 210 Anmerk.

erfolge begleiteten die mit Alkalien und den übrigen Selenphosphorverbindungen angestellten Versuche. Auch hier sind analytische Belege nicht gegeben und die Zusammensetzung der in Frage kommenden Verbindungen wird aus dem Schmelzprozess in der Weise geschlossen, dafs, wenn mehr als ein Äquivalent Selenalkali auf ein Äquivalent Selenphosphor genommen wurde, dieses in die Verbindung nicht einging, sondern durch alkoholisches Kali ausgezogen werden konnte. Derartig gewonnene Verbindungen entsprechen z. B. den Typen: $2(\dot{R}Se)PSe_3$ oder $2(\dot{R}Se)PSe_5$.

Bei der Darstellung von Selenäthyl und Diselenoäthyl brachte Rathke Phosphorpentaselenid, äthylschwefelsaures Kalium und Kalilauge unter Erhitzen zusammen. Die Reaktion soll nach seinen Angaben so verlaufen, dafs das Pentaselenid leicht in Selenkalium und Kaliumphosphat zerfällt, welch ersteres sich an der Bildung von Selenäthyl beteiligt. Rathke gibt hierbei an, dafs sich ein Teil des Selens der Reaktion entziehe und er glaubt, dies sei der Bildung eines phosphorsauren Salzes zuzuschreiben, das statt Sauerstoff ganz oder teilweise Selen enthalte. Die so entstehende Säure soll nur in Salzen beständig sein und ihr Kaliumsalz an der Luft sich halten, zum Unterschied von Selenkalium, mit dem es sonst in seinen Reaktionen übereinstimme.

Demselben Forscher gelang es eine Diäthyldiselenophosphorsäure und das diselenophosphorsaure Äthyl zu gewinnen bei der Einwirkung von Phosphorpentaselenid auf Alkohol.

Die Versuchsanordnung ist in diesem Teil wesentlich dieselbe, wie sie früher bei den Arsenverbindungen ausführlich beschrieben wurde und mögen nun nach einer kurzen Angabe der angewandten analytischen Methoden die Resultate der experimentellen Untersuchung folgen.

Die allgemeinen Eigenschaften der hier zu beschreibenden Körper lehnen sich enge an die Arsenverbindungen an; auch sie sind sehr leicht zersetzlich und ungemein empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit; ihr Krystallisationsvermögen ist indes gröfser und besitzen die meisten Verbindungen einen diamantartigen Glanz.

Als Oxydationsmittel verwendete ich bei den Analysen wieder ausschliefslich rauchende Salpetersäure. Da die Einwirkung der letzteren aufserordentlich heftig ist und sehr häufig unter Feuererscheinung einen explosionsartigen Charakter annimmt, habe ich sämtliche Oxydationen im Einschmelzrohr vorgenommen. Die Reaktion beginnt mit einer Abscheidung von rotem Selen, das dann der Oxydation unterliegt; letztere ist bei 100° schnell vollendet. In der nunmehr zur Trockne gebrachten und mit Salzsäure aufgenommenen Reaktionsmasse wurde das Selen mittelst schwefliger Säure gefällt. Das Filtrat wurde abermals vollkommen abgedampft, mit Wasser aufgenommen und in dieser Lösung die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

In einer weiteren Portion wurde nach Entfernung des Selens die Phosphorsäure mittelst Eisenchlorid nach bekannter Methode abgeschieden und im Filtrat das Alkali als Sulfat bestimmt.

Den Schwefel endlich bestimmte ich in einem dritten besonderen Anteil nach der Oxydation durch Fällung mit Baryumchlorid.

Die Wasserbestimmungen wurden alle direkt und zwar in derselben Weise ausgeführt, wie dies bei den Arsenverbindungen angegeben ist. Die Substanzen wurden mit Bleichromat gemischt und die Bestimmungen in einem trockenen Luftstrom zu Ende gebracht. Der in den Verbindungen nicht durch Metalle ersetzte Wasserstoff wurde so ebenfalls als Wasser erhalten.

Ich habe auch hier meine Versuche damit begonnen, die Einwirkung von Phosphorpentaselenid auf Alkalien zu studieren.

Das als Ausgangsmaterial dienende Pentaselenid stellte ich mir nach den Angaben von Bogen[1]) durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen roten Phosphors und Selens im Kohlensäurestrom her. Die Reaktion geht in einem kleinen Glaskölbchen ganz ruhig und ohne nennenswerten Verlust vor sich. Nach dem Erkalten wurde das Kölbchen zerschlagen und schnell mit den noch anhängenden Glasteilchen, welche sich ungemein fest der Masse anheften, fein gepulvert und in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. In diesem Zustande gelangte das Material zur Verwendung. Sind die Materialien nicht scharf getrocknet, so entweicht bei der Darstellung eine grofse Menge Selenwasserstoff, ja, diese ist noch wahrzunehmen, wenn die beiden Komponenten mehrere Stunden bei 120° C. getrocknet waren. Auch die gepulverte Masse riecht stets nach dem widrigen Gase.

Das bei späteren Versuchen zur Verwendung gelangte Phosphortriselenid wurde in gleicher Weise hergestellt und zeigte ein ganz analoges Verhalten. Beide Verbindungen sind entgegen den Angaben von Hahn und Bogen an der Luft nicht vollkommen beständig; sie ziehen ziemlich schnell Feuchtigkeit an unter Bildung von Selenwasserstoff und den entsprechenden Phosphorsäuren.

Überhaupt macht sich beim Operieren mit den Phosphorseleniden die giftige Wirkung des Selenwasserstoffs viel unangenehmer bemerkbar, wie bei den Arsenverbindungen, da bei vielen Darstellungsversuchen eine stürmische Entwicklung des giftigen Gases, zuweilen gemischt mit Schwefelwasserstoff, stattfindet.

1) l. c.

Die zu beschreibenden Verbindungen aus Alkalien etc. mit den Phosphorseleniden entstehen im allgemeinen leichter und krystallisieren auch besser, als die Arsenselenosalze. An reiner trockner Luft sind diese Körper auch ziemlich beständig.

Im Gegensatz zu Arsen konnten beim Phosphor auch Ammoniumverbindungen erhalten werden, sowohl mit Ammoniak, Ammoniumkarbonat, wie mit Sulfid, desgleichen Doppelverbindungen mit Magnesium, wie ähnliche Körper auch von den Sulfophosphaten bekannt sind.

Die Karbonate der Alkalien reagieren wie Ammoniumkarbonat gleichfalls mit den Phosphorseleniden, während dieselben nicht imstande waren, die Selenide des Arsens zu zerlegen. Die Reaktion scheint analog derjenigen mit Alkalien zu sein.

Wenn man P_2Se_5 ohne Kühlung in konzentrierte Kalilauge einträgt, so entstehen unter bedeutender Wärmeentwicklung neben grofsen Mengen von Selenkalium, Phosphate der Alkalimetalle, während viel Selenwasserstoff entweicht. Arbeitet man bei Eiskühlung, besser noch in einer Mischung von letzterem mit Kochsalz, so entsteht, wie weiter unten angegeben, ein Körper, der sich nicht von der Phosphorsäure ableitet, wie man vermuten sollte, sondern von der phosphorigen Säure; derselbe enthält nur drei Selen- und zwei Kaliumatome. Von Interesse ist es, dafs bei diesem Körper resp. dieser Säure die Salzbildung in ganz analoger Weise erfolgt wie bei der phosphorigen Säure als einer zweibasischen. Diese wie jene haben nur zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome.

War die vorstehende Ableitung des Körpers von der phosphorigen Säure richtig, so mufste derselbe auch aus dem Triselenid, das dem Phosphorigsäureanhydrid entspricht, und Alkali erhalten werden können; nebenher wurde dann nicht so viel Selenkalium gebildet, dessen

Entfernung schwierig aber zur Vermeidung von Zersetzungen notwendig ist.

Es gelang mir in der That aus dem Triselenid die gleiche Verbindung zu gewinnen, wie die weiter unten gegebenen vergleichenden Analysen zeigen und habe ich mich deshalb zunächst mit dem Verhalten des Triselenids beschäftigt.

Die Anwendung möglichst konzentrierter Laugen ist zu empfehlen, da die entstehenden Verbindungen in der Kälte in diesen Flüssigkeiten fast unlöslich sind und so meist sofort analysenrein und schön krystallisiert erhalten werden können. Weingeist läfst sich hier zur Fällung nicht anwenden, da bei den Reaktionen andere in demselben unlösliche Körper entstehen. Die durch Krystallisation erhaltenen Verbindungen lassen sich aus sehr starken Alkalilaugen ziemlich leicht umkrystallisieren.

Man hat zur Darstellung der fraglichen Substanzen nur das Selenid unter Kühlung in das Alkali einzutragen, nach Beendigung der Reaktion vorsichtig zu erwärmen bis alles gelöst ist, dann in starke Alkalilauge oder auch auf festes Alkali zu filtrieren und stark abzukühlen. Die so gewonnnenen Krystalle lassen sich auf Thonscherben leicht trocknen.

Einige von den Selenophosphorsäureverbindungen darf man nicht über 70—80° C. erwärmen, da in diesem Falle unter reichlicher Selenwasserstoffentwicklung und Phosphatbildung völlige Zersetzung eintritt. Interessant ist es, dafs Kubierschky[1]) bei seinen Sulfophosphaten die gleiche Erscheinung festgestellt hat; unter Schwefelwasserstoffentwicklung tritt Bildung von Phosphat ein. Die Temperaturen schwanken zwischen 40 und 90° C. Ich gehe nun zur Beschreibung der quantitativ untersuchten Verbindungen über.

1) l. c.

Kaliumtriselenophosphit

$K_2HPSe_3 + 2^1/_2H_2O$.

Ich habe diese Verbindung, wie bereits angegeben, zuerst aus Phosphorpentaselenid erhalten; nachdem die Analyse ergeben, dafs ein Phosphit vorliege, benutzte ich als Ausgangsmaterial Triselenophosphor und verfuhr folgendermafsen: In recht kalt gehaltene Kalilauge (aus 5,0 g KOH und 10—15 ccm H_2O) trug ich allmählich 3,0 g gepulvertes Triselenid ein, erwärmte nach vollendeter Reaktion vorsichtig bis alles in Lösung ging, was bei ungefähr 75—78° C. erfolgte, filtrierte und brachte das Filtrat in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz zum Krystallisieren. Wenn man höher erhitzt als auf 80°, so tritt die bereits oben angedeutete Zersetzung ein, es entweicht stürmisch Selenwasserstoff und die ganze Masse zersetzt sich.

Schon nach kurzer Zeit scheiden sich kleine, fast farblose Kryställchen ab, man gieſst nach völligem Auskrystallisieren den gröfsten Teil der Flüssigkeit ab und bringt den Körper mit dem Rest der Lösung auf Thon; man trocknet auf diesen oder besser auf etwas Filtrierpapier. Die Ausbeute beträgt zwischen 0,8 und 1,0 g. Die Krystalle sind schwach grünlich, fast farblos und besitzen einen starken Diamantglanz. Sie besitzen die Form von regulären Oktaëdern, gehören jedoch diesem Systeme nicht an, da sie Doppelbrechung besitzen. An feuchter Luft erleiden die Krystalle unter Selenabscheidung und Selenwasserstoffentbindung allmählich Zersetzung. Im Röhrchen liefern sie beim Erhitzen reichlich Wasserdämpfe und Selenwasserstoff, während erst Selen, dann selenige Säure sublimiert und ein Phosphat hinterbleibt.

Es folgen die bei den Analysen erhaltenen Werte und zwar war Präparat I aus P_2Se_5, Präparat II aus P_2Se_3 erhalten:

I. 0,1899 g Subst. ergab.		0,1124 g Se	= 59,18 % Se	
		0,0555 g $Mg_2P_2O_7$	= 8,16 % P	
0,2243 g	„ „	0,0303 g H_2O	= 13,51 % H_2O	
0,2149 g	„ „	0,1273 g Se	= 59,23 % Se	
		0,0924 g K_2SO_4	= 19,25 % K	
II. 0,3415 g	„ „	0,2017 g Se	= 59,05 % Se	
		0,1525 g K_2SO_4	= 20,00 % K	
0,4525 g	„ „	0,0618 g H_2O	= 13,65 % H_2O	
0,4210 g	„ „	0,2479 g Se	= 58,88 % Se	
		0,1191 g $Mg_2P_2O_7$	= 7,90 % P	

Beide Analysen führen zu der Formel $K_2HPSe_3 + 2^1/_2H_2O$ denn:

berechnet:		gefunden:		
K 19,89 %		19,25 %	20,00 %	
H 0,25				
P 7,90		8,16	7,90	
Se 60,45	59,18	59,23	59,05	58,88
H_2O 11,49		13,51	13,65	
99,98 %		100,15 %	100,60 %	

Die in obiger Formel angenommenen 0,25 % Wasserstoff ergeben bei der Verbrennung 2,25 % Wasser, diese vom Gesamtwasser, das bei der Analyse erhalten wurde, subtrahiert, geben die Prozente Krystallwasser.

Gefunden wurden in Summa:

	13,65 %	13,51 %
ab	2,25	2,25
bleiben	11,46 %	11,26 % d. h. eine dem obigen berechneten Prozentgehalte Krystallwasser gleiche Menge.

Die Lösung des Körpers in Wasser reagiert neutral, ist klar und nur leicht gelb gefärbt; in kaltem Wasser löst er sich ziemlich schwer, leicht in heifsem, aus starker Kalilauge läfst er sich umkrystallisieren. Verdünnte Säuren entwickeln Selenwasserstoff unter langsamer Selenabscheidung. Blei- und Silbersalze geben bräunliche,

amorphe Niederschläge, die sich allmählich, schneller beim Kochen dunkler färben. Die überstehende Flüssigkeit enthält alsdann Phosphorsäure. Baryumsalze erzeugen einen gelblichen, bald rot werdenden amorphen Niederschlag.

Kaliumsulfoselenophosphit

$K_4P_2Se_3S_2 + 5H_2O$.

Nimmt man an Stelle der Kalilauge eine Kaliumsulfidlösung, die in gleicher Weise darzustellen ist, wie dies bei der entsprechenden Arsenverbindung beschrieben ist, und trägt Phosphortriselenid ein, so erhält man bei sonst genau gleichem Verfahren ebenfalls fast farblose, kleine, diamantglänzende Krystalle von oktaëdrischem Habitus, die ebenfalls stark doppelbrechend sind. Die Zersetzungstemperatur liegt ziemlich in gleicher Höhe wie beim vorigen Salze, es entweichen dann Schwefel- und Selenwasserstoff.

Die Daten der Analyse sind folgende:

0,1028 g Subst. lieferten	0,0393 g Se	= 38,23 % Se
	0,0584 g K_2SO_4	= 25,51 % K
0,2308 g „ „	0,0337 g H_2O	= 14,60 % H_2O
0,1615 g „ „	0,0619 g Se	= 38,32 % Se
	0,0593 g $Mg_2P_2O_7$	= 10,28 % P
0,1203 g „ „	0,0946 g $BaSO_4$	= 10,80 % S

woraus sich die Formel $K_4P_2Se_3S_2 + 5H_2O$ berechnet, denn:

berechnet:	gefunden:	
K 25,61 %	25,51 %	
P 10,18	10,28	
Se 38,91	38,32	38,23
S 10,50	10,80	
H_2O 14,78	14,60	
99,98 %	99,51 %	

Diese Verbindung ist in ihrem Verhalten und ihren Reaktionen dem eben beschriebenen Phosphite ähnlich. Die Wasserlösung ist klar, fast ungefärbt und gibt mit

Säuren Selen- und Schwefelwasserstoff, während ein rotbrauner Körper mit etwas Schwefel niederfällt. Schwermetallsalze geben dunkle amorphe Niederschläge.

Als letztes quantitativ untersuchtes Salz möchte ich noch ein

Natriumoxyselenophosphat

$Na_3PSe_3O + 10H_2O$

anführen, das ich aus Natronlauge und Triselenophosphor in ganz analoger Weise, wie die beiden Kaliumsalze erhalten habe. Es ist leichter in Wasser löslich und krystallisiert daher etwas schwieriger aus; aus starken Laugen erhält man es leicht in schwachgrün gefärbten langgestreckten Prismen, die keinen Diamantglanz, wohl aber Doppelbrechung und gerade Auslöschung zeigen. Die klare Wasserlösung zersetzt sich bald, gibt mit Säuren Selenwasserstoff und einen braunen Niederschlag, der viel Selen enthält. Im Röhrchen erhitzt liefert der Körper ein Sublimat von Selen und ein Phosphat.

Die bei der Analyse erhaltenen Werte sind:

0,2005 g Subst. lieferten	0,0883 g Se	= 44,04 % Se
	0,0423 g $Mg_2P_2O_7$	= 5,89 % P
0,3138 g „ „	0,1078 g H_2O	= 34,35 % H_2O
0,3590 g „ „	0,1581 g Se	= 44,04 % Se
	0,1375 g Na_2SO_4	= 12,41 % Na

woraus sich die Formel $Na_3PSe_3O + 10H_2O$ berechnet, denn:

berechnet:		gefunden:	
Na	12,94 %	12,41 %	
P	5,81	5,89	
Se	44,46	44,04	44,04
H_2O	33,77	34,35	
O	3,00	3,31	
	99,98 %	100,00 %	

Sämtliche beschriebene Verbindungen geben mit Ammoniak und Magnesiamischung leicht Doppelsalze, die gut krystallisieren.

Anhang.

Kaliumtriselenid

$K_2Se_3 + 2H_2O$.

Wie bereits bei den Arsenverbindungen ausgeführt wurde, erhielt ich aus Selenkalium und arsensaurem Alkali eine Verbindung, die nur Selen und Kalium enthielt und bei der Analyse Werte gab, welche obiger Formel nahekommen.

Ich erhielt diesen Körper in folgender Weise: In ca. 30,0 g Wasser wurden 18,0 g Kaliumhydroxyd und 10,0 g Arsensäure, andererseits in derselben Menge Wasser 22,0 g Kaliumhydroxyd und 16,0 g Selen gelöst. Nachdem in der Hitze Lösung eingetreten war, wurde erkalten gelassen, innig gemischt und die so erhaltene Lösung über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht.

Nach Verlauf von 24 Stunden zeigte die Flüssigkeit an ihrer Oberfläche eine reichliche Abscheidung von metallischem, grauem Selen; darunter war alles zu feinen Nädelchen erstarrt, die ein braunes Aussehen besassen, unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Anblick zeigten und nur mit winzigen Selenabscheidungen verunreinigt waren. Im reflektierten Licht waren sie dunkelbraun, fast metallisch glänzend, und an den dünneren Enden mit roter Farbe durchscheinend.

Deutliche Krystallform liefsen die Nadeln nicht erkennen, sondern nur charakteristische Längsstreifen auf den Prismenflächen. Sie hielten sich nicht lange an der Luft, sondern zerflossen bald zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, die sich allmählich unter vollkommener Zersetzung mit grauem Selen bedeckte. Auch gegen viel Wasser sind die Nadeln sehr empfindlich; man erhält zunächst eine klare, braune Lösung, die bald Selenwasserstoff entwickelt und Selen abscheidet.

Zur Isolierung der Krystalle wurden dieselben in einem Gooch'schen Tiegel an der Pumpe abgesaugt, nach Möglichkeit durch Pressen von der Mutterlauge befreit und dann auf einem Thonteller lufttrocken gemacht. Dergestalt wurden sie zu einer Analyse verwendet. Aus dem Filtrat konnten noch dieselben Nadeln nach dem Eindunsten gewonnen werden, sonst krystallisierte nichts aus und bald war alles zersetzt.

Diese Nadeln enthielten kein Arsen; zwar gab die oxydierte Lösung mit Magnesiamischung nach 24 Stunden einen Körper, der aus sternförmigen Krystallaggregaten bestand; dies war das bereits von Hilger und von Gerichten dargestellte Magnesiumselenit $MgSeO_3 + 7H_2O$. Ammoniak enthielten diese Krystalle nicht.

Die quantitative Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2146 g Substanz lieferten 0,0216 g H_2O = 10,06 % H_2O
0,2750 g „ „ 0,1840 g Se = 66,90 % Se
0,1394 g K_2SO_4 = 22,72 % K

woraus sich die Formel $K_2Se_3 + 2H_2O$ ergibt, denn:

berechnet:		gefunden:
Se	67,52 %	66,90 %
K	22,22	22,72
H_2O	10,26	10,06
	100,00 %	99,68 %

Säuren entwickeln aus der Wasserlösung Selenwasserstoff und scheiden Selen ab.

Der Wassergehalt wurde bei der vorstehenden Analyse ebenfalls direkt bestimmt, da die Nadeln beim Erhitzen Selenwasserstoff entwickeln. Fabre, welcher die Selenalkalien darstellte, hat in seinen Verbindungen den Wassergehalt aus der Differenz berechnet. Die bis jetzt bekannten Alkaliselenide stellen alle farblose Körper vor und es sind dies auch nur Monoselenide. Sie wurden aus Alkalilaugen mit Selenwasserstoff im Stickstoffstrom dargestellt. Wasserfreies Salz erhielt Fabre ebenfalls im Stickstoff bei 400°.

Ein neues Hydrat des Natriummonoselenids

$$Na_2Se + 10H_2O.$$

Wie bereits bei der Darstellung einer Verbindung aus Arsenpentaselenid und Ätznatron ausgeführt wurde, erhielt ich beim Eintragen des Selenids und nach dem Abkühlen des erhitzten Gemisches einen aus weifsen Nadeln bestehenden Krystallbrei, der ungemein reichlich ausfiel, aber der Isolierung solche Schwierigkeiten entgegensetzte, dafs nur mit Mühe eine leidlich stimmende Analyse ausgeführt werden konnte. Die Nadeln sind in Natronlauge unlöslich, wie auch der Darsteller der Selenide, nämlich Fabre, fand, als er dieselben aus Ätznatron und Selenwasserstoff erhielt. Er beschreibt drei verschiedene Hydrate und zwar $Na_2Se + 16H_2O$, $Na_2Se + 9H_2O$, $Na_2Se + 4^1/_2H_2O$, welche je nach der Konzentration der Lauge sich bildeten; dieselben waren alle farblose, sehr labile Verbindungen.

Die Nadeln wurden zur Isolierung von der Lösung abfiltriert und auf einen Thonscherben gebracht; nach dem Verdunsten zeigten sie für wenige Momente ein

seideglänzendes Aussehen, zahllose feine verfilzte farblose Prismen darstellend, die sich im polarisierten Lichte als doppelbrechend mit gerader Auslöschung erwiesen. Der Körper war vollkommen einheitlich; er zerfällt aber sehr schnell, indem er Selenwasserstoff abgibt und sich mit Selen überzieht. In der Wärme zerfliefsen die Nadeln zu einem braunen Liquidum, nur auf Thon bleiben sie einige Zeit trocken. Auf diesem Wege war nichts zu isolieren; auch mit Alkohol konnte ich nicht arbeiten, weil ein arsenhaltiger Körper mit ausfiel. Bei vielfach ausgeführten Bestimmungen erhielt ich wechselnde Zahlen; der Arsengehalt schwankte zwischen 0,4 und 2,44; dies konnte nur dem Mitausfallen eines anderen Körpers zugeschrieben werden.

Die Nadeln lösen sich leicht in Wasser, nicht in Alkalilaugen, und verfuhr ich zur Isolierung nunmehr so, dafs ich die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle auf einem mit Glaswolle verstopften Trichter sammelte und nach dem Ablaufen der Mutterlauge noch verdünnte Natronlauge als Waschflüssigkeit anwandte; so lange die Nadeln mit Flüssigkeit bedeckt sind, halten sie sich rein weifs. Schliefslich behandelte ich mit wenig Wasser, trocknete möglichst schnell auf einem Thonscherben und brachte die Krystalle in ein bereits gewogenes Wägegläschen, weil die Oxydation mit Salpetersäure im Einschmelzrohr ausgeführt werden mufs.

Rauchende Salpetersäure wirkt ungemein heftig ein, meist sogar unter Feuererscheinung; es entweichen rote Dämpfe, welche einen Verlust an Selen nach sich ziehen; verdünnte Salpetersäure entwickelt Selenwasserstoff, der nicht oxydiert wird. Eine einigermafsen einwurfsfreie Selenbestimmung läfst sich mittelst Salpetersäure nur im Rohr ausführen. Die Wasserbestimmungen wurden auf direktem Wege ausgeführt. Es folgen die Daten der Analysen:

0,3537 g Substanz ergaben 0,0784 g Se = 22,10 % Se
0,0028 g As_2S_3 = 0,40 % As
0,1637 g Na_2SO_4 = 14,99 % Na
0,5385 g „ „ 0,1107 g Se = 20,55 % Se
0,0250 g As_2S_3 = 2,84 % As
0,2355 g Na_2SO_4 = 14,17 % Na
0,3350 g „ „ 0,1957 g H_2O = 58,42 % H_2O

Diese Analysen waren mit dem durch Fällen mittelst Weingeist erhaltenen Körper ausgeführt; es folgen nun die Analysen der mit Wasser gewaschenen Verbindung:

0,2397 g Substanz ergaben 0,0390 g Se = 16,27 % Se (HNO_3 verdünnt)
0,1100 g Na_2SO_4 = 14,87 % Na
0,2820 g „ „ 0,0607 g Se = 21,52 % Se
0,5805 g „ „ 0,3448 g H_2O = 59,39 % H_2O

Endlich ergab die Bestimmung im Einschmelzrohr:

0,7931 g Substanz lieferten 0,1990 g Se = 25,09 % Se

Die Mittelzahlen dieser Bestimmungen führen zur Formel $Na_2Se + 10H_2O$, denn:

	gefunden:					berechnet:
Na	14,99	14,17	14,87 %			15,08 %
Se	22,10	20,55	21,52	16,27?	25,09 %	25,90
H_2O	58,42	59,39 %				59,02

Na	14,99 %	15,08 %
Se	25,09	25,90
H_2O	59,39	59,02
	99,47 %	100,00 %

An der Luft entwickeln die Nadeln Selenwasserstoff, ebenso mit verdünnten Säuren. Wenn die Zersetzung weiter vorgeschritten ist, löst sich der Körper nicht mehr klar in Wasser.

Im übrigen stimmen die Eigenschaften des Natriummonoselenides vollkommen mit den von Fabre angegeführten überein.